

〈研究論文〉

전기화학적 방법에 의한 Ni/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 계의 용융염부식 연구

尹勝烈 · 朴聖淮

한양대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the Hot Corrosion of Ni/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System  
by Electrochemical Methods

S.R. Yoon and Sung-Hei Park

Dep't of Materials Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

Hot corrosion behavior of pure Ni wire specimen dipped in 1200°K pure Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt under Ar atmosphere has been studied by means of electrochemical methods. Ag(s)/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(l) half cell electrode contained in a mullite membrane was used as a reference electrode. Potentiodynamic polarization curves for the specimens demonstrated a definite active-passive transition but soon after the transition they showed rather a transpassive region than a passive region with increasing potential indicating the passive film is non-protective in the melt. Ni wire specimen under freely corroding condition spontaneously passivated, which suggests Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> itself functions as an oxidizing agent. EPMA revealed that nickel sulfide was formed beneath surface oxide scale and in grain boundaries in freely corroding conditions as well as during potentiostatic anodic polarization at potentials in the passive and transpassive region. Discussion on the reduction mechanisms of sulfate ion is given in the text. It was interesting that Ni was cathodically protected at potentials slightly negative to the open circuit potential in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt.

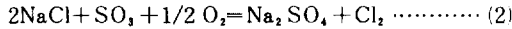
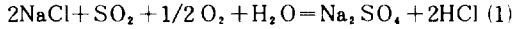
1. 서 론

용융염부식(hot corrosion)이란 원래는 견고한 산 화피막을 형성하여 내식성을 나타내는 내열합금이 용융염에 접하게 되면 침식이 가속되는 현상을 말한다.

이러한 용융염부식중 옛날부터 잘 알려져 온 것은 보일러 가열부위에서의 소위 fire-side corrosion 이며, 항공기나 산업용 가스터빈 엔진에서도 많이 발견되고 있는데 60년대초부터는 터빈날개용 Ni-base 초합금의 부식 및 방지기술에 대한 연구에 많

은 관심이 집중되고 있다.

항공기에서의 용융염부식현상(반응온도가 750°C ~950°C)은 특히 임해지역에서 현저하며, 그 원인은 항공기 연료에 소량 포함된 유황성분의 연소생성물인 SO<sub>2</sub> 또는 SO<sub>3</sub>가 공기중에서 흡입된 수분 및 염분과 반응하여 식(1)(2)와 같이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(성상 녹는온도 884°C)를 형성하고<sup>1)</sup> 이것이 터빈날개에 용착되어 부식반응 메카니즘을 바꾸어 놓기 때문이라고 알려져 있다.



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 유발되는 용융염부식의 뚜렷한 특징은 반응생성물의 morphology에서 볼 수 있다. 일반적으로 제일 바깥쪽에 비교적 얇은 산화물층이 나타나고 속의 금속쪽으로 가면서 비교적 두꺼운, 금속과 금속산화물의 혼합층이 존재하며 더 안쪽의 금속/산화물 경계면에 황화물을 포함하는 층이 형성되어서 전반적으로 부식생성물은 보호성피막이 되지 못한다.<sup>1)</sup>

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 유발되는 용융염부식 메카니즘에 관하여 지금까지 많은 관심의 대상이 되어 온 것은 부식생성물인 황화물의 유황성분이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 온 것인지 또는 연소가스 중의 SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>에서 온 것인지에 대한 것이다.

著者の 한 사람은 前報<sup>2)</sup>에서 이러한 유황성분의 근원과 용융염부식의 환원반응 쪽에 대한 연구결과를 발표하였는데, 본 연구는 앞서 수행한 연구의 후속연구중 하나로서, 前報<sup>2)</sup>에서 일부 다루었던 Ar 분위기하의 순수한 Ni/순수한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 계를 집중 연구하면서 유황성분의 근원 및 부식경로에 대하여 좀 더 자세히 추구하고자 시도한 것이다.

## 2. 실험

### 2. 1 전극의 제작

용융염부식의 전기화학적 연구에 중요한 것은 무엇보다도 기준전극이라고 말할 수 있다. 본 연구에서는 Ag(s)/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(ℓ) 고온용 기준전극을 자체 제작하여 사용하였다. 기준전극의 구조는 McDanel 사 제품 MV 30 mullite tube(외경 3/8", 내경 1/4", 길이 24")내에 전해질로 10m/o Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합물을 소량 용융시키고 이 용액에 순도 99.9975%, 직경 0.5mm인 Ag선을 꼬아서 담근 것으로 Ag선의 다른 한쪽 끝에는 직경 10mil의 Pt lead 선을 spot-welding 하였다.

mullite tube는 mullite grain을 둘러 싸고 있는 silica film을 통하여 Na<sup>+</sup>이온이 전도될 수 있어서 고온 기준전극의 液間半透膜으로 사용할 수 있다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 이렇게 만든 Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전극은 내구성, 재현성, 가역성이 좋아서 고온 기준전극으로 만족하게 사용할 수 있었다. 앞으로 나오는 전위값은 모두 이 기준전극에 대하여 썸 값이며 이 기준전극의 제작 및 특성에 대한 연구는 다른 곳<sup>4)</sup>에 자세히 실려 있다.

시편전극 재료로는 순도가 99.998%, 직경이 0.5 mm인 Ni선을 사용하였다. 이 Ni선을 3.5cm 가량 절단하여 50 milli torr 진공하에서 석영관 내에 밀봉한 후, 950°C에서 5~7시간 균질화 시킨 것을 사용하였다. Ni선에는 10mil Pt lead선을 spot-welding하고 알루미늄 관으로 lead선 부위를 보호하여 최종 전극으로 만들었다.

대극 재료로는 순도가 99.9%, 직경이 1mm인 Au 선을 시편전극에서와 마찬가지로 Pt lead선에 spot-welding, 알루미늄 보호관에 삽입하여 최종 전극으로 만들었다.

이렇게 만든 시편전극과 대극들은 실험하기 직전 다시 한번 알콜 내에서 초음파세척한 다음 더 이상의 전처리를 하지 않고 사용하였다.

### 2. 2 실험장치 및 방법

Fig. 1은 실험장치의 개략도이다. 모든 실험은 외부로부터의 함유황가스 도입을 근절한 상태에서 수행하였다.

반응실로 사용한 용기는 vacuum-tight한 스테인레스강 덮개를 부착시킨 mullite tube(2" ID, 2 1/4" OD)로서, proportional type 자동온도조절기로 작동되는 수직관상로 내에서 가열시켜 원하는 실험온도(1200°K)를 ±2°C 오차 범위 내에서 얻을 수 있었다. 스테인레스강 덮개에는 역시 氣密된 여러개의 통로를 만들어 이들을 통하여 Ni, Au, 기준전극, Pt/Pt-Rh 열전대, 가스出入管 등을 삽입하였다.

반응실 내 실험온도 부위에 설치된 원통형 알루미늄 도가니에는 일정량의 일급시약용 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 無

水物을 장입하여 실험온도에 도달하였을 때  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액의 높이가 약 1cm 되도록 하였다. 각 전극들은 이 용액에 담겨어 이온전도가 이루어지며 Pt lead 선을 통하여 외부전기회로에 연결된다.

상온에서 전극들은  $\text{Ar}$ 의 균일온도 구역에 설치한 뒤 로를 400°C까지 가열하면서 2시간 정도 진공펌프로 로 내의 습기를 제거하였다. 그리고 산소의 오염을 줄이기 위하여  $\text{Ar}$ 가스를 흘려 반응실의 내부를 채운 다음 다시 진공펌프로 脱氣하는 과정을 5회 반복한 다음  $\text{Ar}$ 가스를 계속 소량씩 흘려 보내면서 실험온도에 도달하도록 하였다. 실험에 사용한  $\text{Ar}$ 가스는 공칭 99.999% 품위의 것이었는데 가스 내에 불순물로 존재하는 산소와 수분을 제거하기 위해 170°C로 유지된 BASF Catalyst R 3-11 脱酸素 trap과 silica gel 건조제 층을 통하여 반응실로 들어가도록 하였다. 한편 가스의 流量은 bubble soap method로 측정하였다.

실험온도에 도달한 후에는  $\text{Ar}$ 가스를 400cc/min 속도로 흘려 보내면서(이때 반응실 내의 산소분압은 대기중의 산소함량을 20%로 삼을 때 최대  $2 \times 10^{-6}$  atm이 된다), 전극들을 용액 내에 담그는 즉시

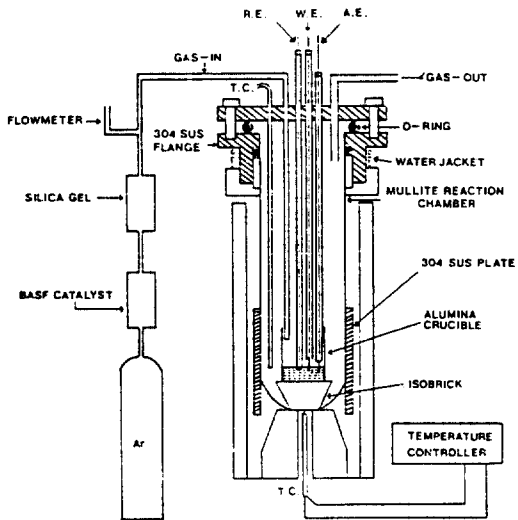


Fig. 1 A schematic drawing of the experimental set up under  $\text{Ar}$  atmosphere.

Keithley Model 602 electrometer와 PARC Model 350 A Corrosion Measurement System을 사용하여 통상의 방법으로 부식전위와 전기화학적 분극거동을 측정하였고, 아울러 부식된 시편의 현미경조직 관찰 및 EPMA분석을 하였다.

한편 로의 열선에서 생기는 전자기유도 현상 및 기타 방해전파로 인한 분극거동 측정시의 교란을 미연에 방지하기 위하여 반응실의 균일온도 구역 바깥 mullite tube 외벽에는 스테인레스강박판을 감싸주었고 여기에 Ni선을 연결 접지시켰다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는  $\text{Ar}$ 분위기하  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액 (1200°K) 내에 침지된 Ni전극의 부식전위 변화를 침지시간에 따라 측정된 결과이다. Fig. 2의 데이터는 시편의 열처리시간(곡선 A와 D는 7시간, 나머지는 5시간)과 침지시간(그림에서 곡선이 끝나는 시간)만이 다른 뿐 모두 같은 실험조건하에서 얻은 결과인데 그림에 나타난 바와 같이 재현성은 부족하였으나 각 곡선은 다음과 같은 공통적인 특징을 내포하고 있다. ① Ni전극의 전위는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액 내에 담겨지는 순간  $-1.24 \pm 0.02\text{V}$ 를 나타내다가, 약 10분이 경과한 후  $-1.26 \pm 0.02\text{V}$ 까지 떨어지고 있다. ② 시간

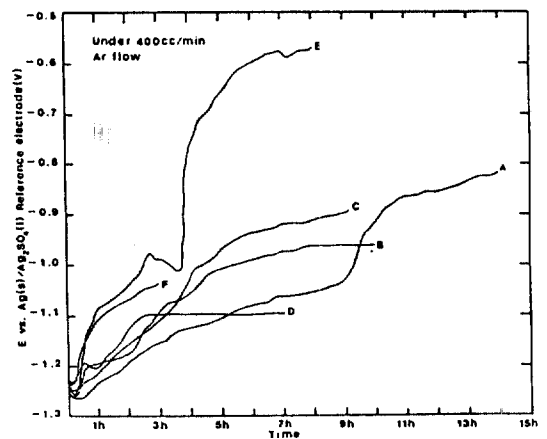


Fig. 2 Potential-time behaviors of pure Ni wires dipped in 1200°K  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  melt.

이 경과함에 따라 전위값이 다시 상승하여 전위변화가 정지되는 전위속박(potential arrest) 구간을 나타내고 있다. 전위속박 구간의 시간대와 전위값은 시편에 따라 다르다. ③ 전위속박현상이 일어난 후에도 침지시간이 경과함에 따라 전위값은 다시 상승하여 시편에 따라 그 값이 다른 또 하나의 수평전위값(potential plateau)을 나타내고 있다.

자연부식전위가 초기에 강하하는 것은 일반 습식

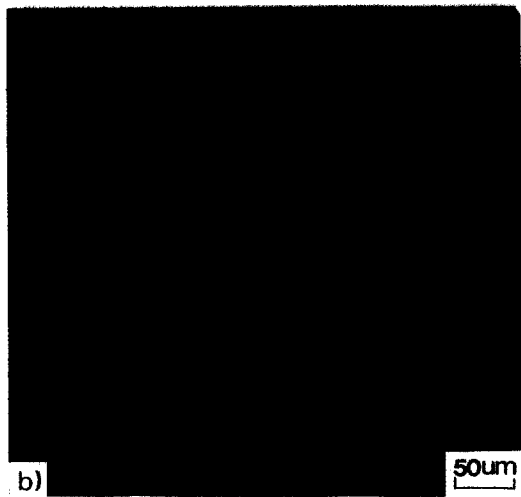
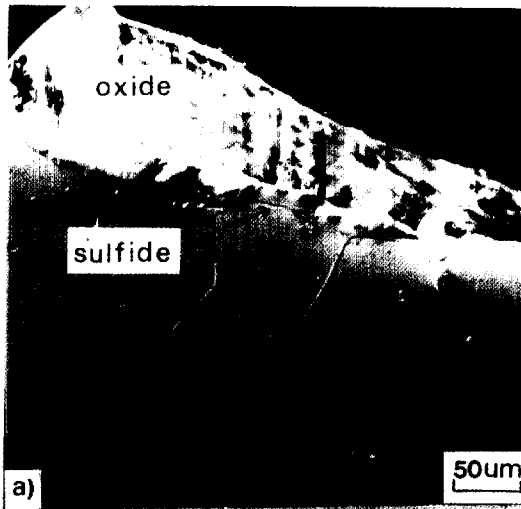


Fig. 3 Micrographs of SEM (a) and the corresponding EPMA of sulfur (b) for the corroded pure Ni wire in 1200° K Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt for 14 hrs.

부식계에서도 많이 관찰되는 현상으로서 Ar분위기 하에서 시편을 실험온도에 가열시키는 동안 Ni 시편 표면에 형성되었던 소량의 얇은 산화피막이 용해되는 과정을 나타내는 것이라 생각되며 그 뒤의 전위상승→전위속박→전위상승→수평전위를 나타내면서 시간에 따라 전위값이 상승하는 것은 어떤 산화제가 부식반응에 계속 공급되어 Ni전극의 자발적인 산화를 유발하기 때문이라고 해석할 수 있다. 그런데 본 연구에서의 부식환경은 순수한 Ar 분위기 하에 있는 순수한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액이므로 산화제의 공급원은 순수한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 그 자체가 된다고 결론지을 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2의 곡선 A에 해당하는 시편의 전위-시간 변화 측정을 끝낸 뒤 시편의 길이방향 단면을 광학현미경으로 관찰하고, 특징있는 부분의 SEM조직사진과 유황성분에 대한 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. 사진에서 볼 수 있듯이 표면 산화물층 아래와 입계에 황화물이 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 광학현미경으로 관찰하였을 때의 이 황화물의 빛깔은 황색이었으며 이러한 빛깔을 나타내는 Ni의 황화물은 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 뿐이므로 황화물의 화학종은 추가의 확인없이 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>라 단정하였다.

Fig. 4는 넓은 전위범위에 걸쳐 Ni전극의 분극특성을 알아보고자 -1.4V에서 -0.4V까지 전위주사속도 0.3mV/sec로 동전위 분극실험을 4회 (그림에

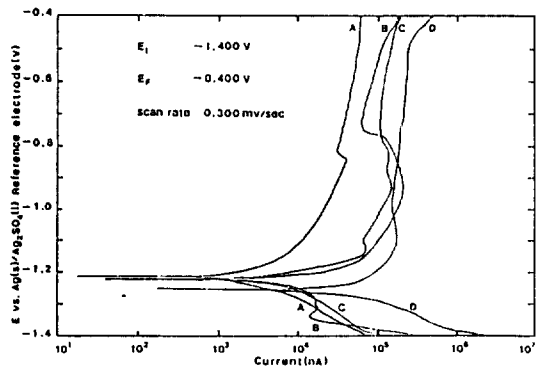
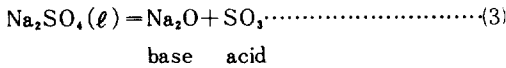


Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of pure Ni wires in 1200° K Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt.

A, B, C, D로 표시하였음) 수행한 결과이다. Ni 전극시편을 용액에 담갔을 때, 용액에 노출되는 시편의 표면적은 각 실험에서 재현성이 다르게 된다. 그 이유는 용액이 capillary action으로 전극시편의 표면을 타고 기어 올라가 시편이 용액에 잠긴 부위 뿐만아니라 용액 위에 노출된 부위에도 얇은 용액 층이 덮히게 되기 때문이다. 따라서 Fig. 4의 전류값이 각 실험에서 다르게 나타날 것이라는 것은 예상한 바이었고 오직 전위 특성만이 관심의 대상이었다.

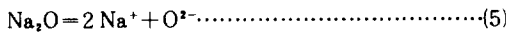
Fig. 4에서 분극곡선의  $E_{trans}$ (전류값이 0인 전위)값은 대체로 Ni을  $Na_2SO_4$  용액내에서 자연부식시켰을 때의 초기 전위값(Fig. 2 참조)과 일치하였다. 또, 양분극 영역에서는, 시편에 따라 차이는 있으나  $-1.1V \sim -0.8V$  사이의 전위범위에서 전류가 확실히 감소하는 활성태-부동태 전이(active-passive transition)현상을 나타내었고 전위가 상승함에 따라 부동태전류는 곧 다시 증가하여 일종의 과부동태 현상을 나타내었다. 그런데 부동태 영역과 과부동태 영역에서의 전류값은 큰 차이가 없었다. 이러한 분극형태는 다공성 부동태피막이 형성될 때 관찰되는 현상으로서 Ni 표면에 생기는 부동태피막은 제 2의 전극반응이 유발되는 피막이라 생각되었다. 前報<sup>4)</sup>에서 이 전극반응은 부동태 피막 NiO가 용액내의  $O^{2-}$ 와 결합하여  $NiO_2^-$ 로 산화되는 반응으로 추론되었다.

$Na_2SO_4$  용액은 고온에서 다음과 같은 산-염기평형을 이룬다.<sup>7)</sup>



$$K = a_{Na_2O} \cdot P_{SO_3} = 10^{-16.556} \text{ (1200}^\circ\text{K에서)} \dots \dots \dots (4)$$

또,  $Na_2O$ 는 용융염 내에서 다시 다음과 같은 이온평형을 이루고 있다고 알려져 있다.



따라서 부동태피막에서 유발되는 전극반응은 식(6)과 같이 쓸 수 있다.



Fig. 4와 2를 비교해 보면 Fig. 2의 전위속박상태에서의 전위값 및 최종 정류상태에서의 수평전위값은 Ni 전극의 부동태 또는 과부동태 영역에 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Ni의 자연부식 상태하에서의 전위값이 분극곡선의 과부동태 전위영역까지 도달된 것은 산화제가 부식과정에서 계속 공급되어 自發的分極효과를 일으켰기 때문이다. 앞서도 언급 하였지만 본 연구에서는  $Na_2SO_4$  용액 위의 기체분위기가 불활성 Ar분위기이므로 산화제는  $Na_2SO_4$  용액 자체임을 알 수 있다.

산화물/금속 계면에서 니켈황화물이 발견된 것은 피막/모재 계면에서 부식반응이 계속되었기 때문이라고 말할 수 있다. 이렇게 되려면 산화제인  $Na_2SO_4$  용액이 보호성 피막을 뚫고 피막/모재 계면으로 침투해 들어가야만 한다. 만일 식(6)에 의하여 국부적으로 부동태피막의 용해가 이루어지면 용해된 부분을 기점으로  $Na_2SO_4$  용액이 산화물/모재 계면으로 침투가 가능해진다. 따라서 산화물/모재 계면에서의 니켈황화물 형성은 과부동태 전위범위에서 이루어진다고 생각되었다.

다음 단계로 문제의 초점은 어떠한 전극반응 경로를 거쳐  $Na_2SO_4$ 의 황성분이 앞서 언급한  $Ni_3S_2$ 의 황성분으로 환원 되느냐에 모아졌었다. 이 문제는 정전위 분극실험을 통하여 접근하였다.

Fig. 5는 각 전위에서 정전위 양분극실험한 시편의 용액에 잠겼던 부분중 부식특징이 대표적인 부위의 SEM 조직사진과 유황성분에 대한 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. 정전위 분극시간이 길수록 예상했던대로 더 두꺼운 산화물층과 황화물층이 관찰되었다.

정전위 분극실험에서 특히 흥미있었던 것은 시편이 황화물로 관통되거나 시편 표면에 부식생성물이 球形으로 돌출한 모양을 관찰할 수 있었던 것이데 Fig. 6은 이러한 현상을 나타냈던 시편의 길이 방향 단면의 광학현미경조직 사진이다. 이 조직사진은  $-0.8V$ 에서 1시간 동안 정전위 분극시킨 Ni

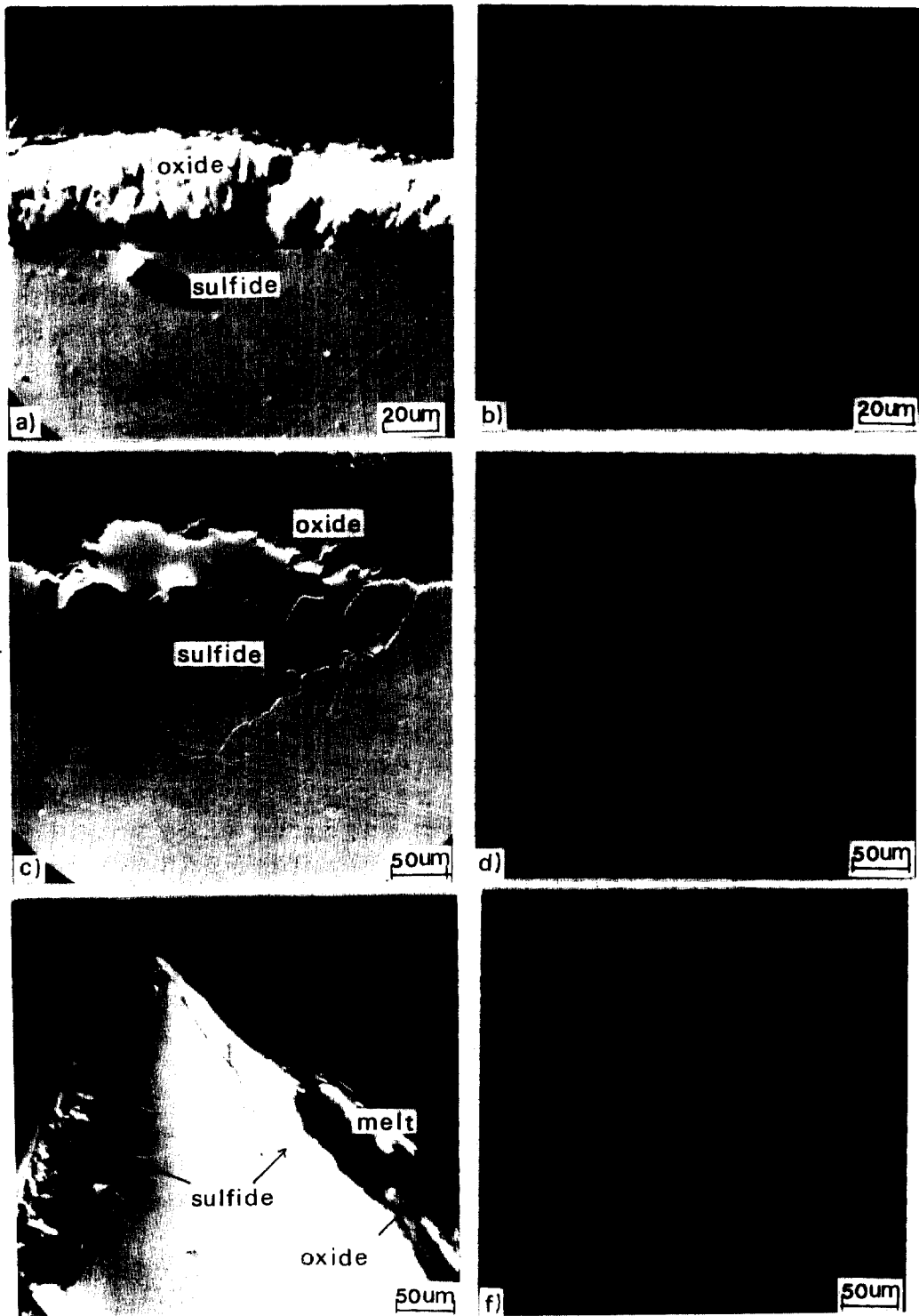


Fig. 5 Micrographs of SEM (left photographs) and the corresponding EPMA of sulfur (right photographs) observed on the Ni wire electrodes subject to potentiostatic polarization at a), b) -1.1 V for 1 hr. c), d) -1.1 V for 3 hrs. e), f) -0.8 V for 1 hr.

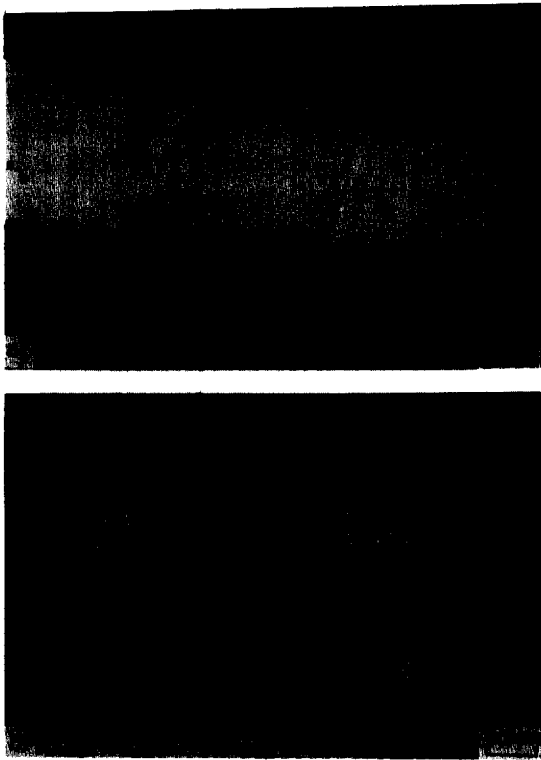


Fig. 6 Micrographs observed on an upper part of the Ni wire electrode subject to potentiostatic anodic polarization experiment at 0.8V for 1 hr. This part of the Ni wire had been exposed to the gas atmosphere during polarization experiment while the remainder of the Ni wire had been immersed in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt.

시편의, 용액 위 노출된 부분에서 얻었다. Fig. 6(b)를 보면 불룩한 부분 단면의 현미경조직은 아주 흥미있게 나타났는데 구형의 돌출부 내부는 대부분 황화물로 차 있었고 황화물 내에는 樹枝狀의 Ni결정이 散在해 있었으며 그 外部는 얇은 산화물층으로 덮혀 있었다. 이와같은 조직이 나타나게 된것은 실험온도에서 황화물이 액체상태로 존재하게 되므로 (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>의 융점은 790°C) 산화물/금속 계면에서 형성된 액체 황화물이 Ni금속과 共晶용액을 형성하고 또 액체 황화물이 부피팽창에 의해 표면의 산화물층을 밖으로 밀어내며 돌출하였기 때문인 것으로 해석되었다.

지금까지 언급한 황화물 층에 흑시 원소상태의 유황이 존재하지 않나 확인해보기 위하여 유황성분에 대한 선분석(line analysis)과 EDS 분석을 함께 한 결과가 Fig. 7에 실려 있다. Fig. 7의 왼쪽 사진은 -1.1V에서 3시간 정전위 양분극 실험한 시

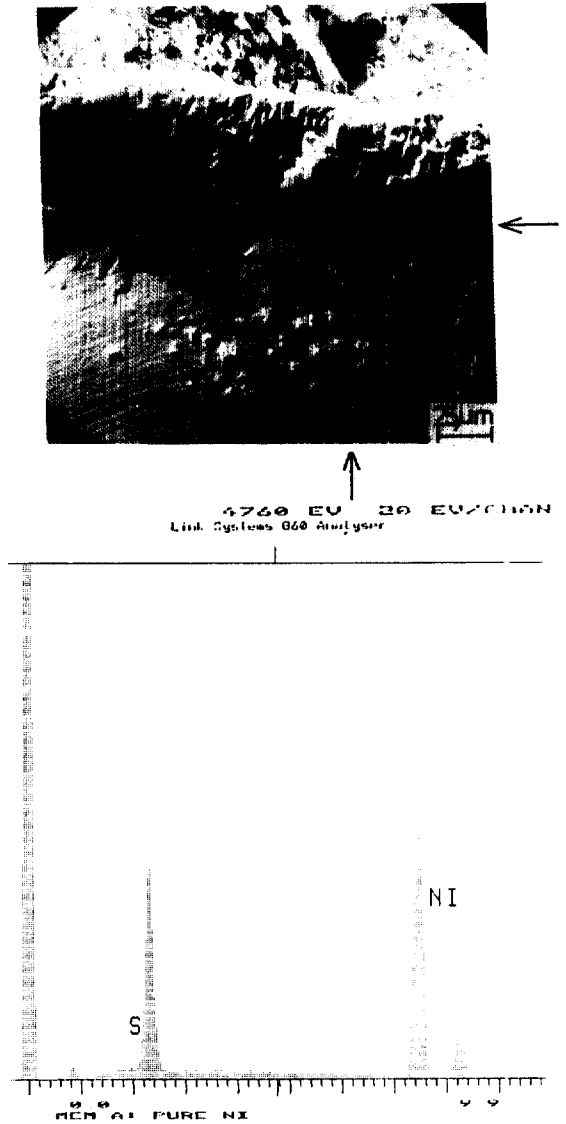
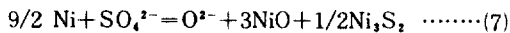


Fig. 7 A micrograph of EPMA line analysis of sulfur and EDS analysis for a point where sulfur peak appears, showing the sulfur exists in a state of nickel sulfide, not elemental sulfur.

편의, 용액에 잠겼던 부분의 현미경조직 사진이며, 유황성분의 선분석 피크가 나타난 황 성분 층의 한 점 (↑ ← 두 개의 화살표가 만나는 지점)에서의 EDS 분석결과도표가 사진 밑에 실려 있다. 도표에서 S와 Ni의 강도가 모두 뚜렷한 것은 황 성분층이 원소상태의 유황이 아니라 Ni의 황화물임을 입증하는 것이다.

이러한 황화물 형성에 관련된 반응식은 식 (7)로 나타낼 수 있다.<sup>8)</sup>



여기서 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>를 NiS와 Ni<sub>2</sub>S가 결합된 것으로 생각하면 식 (7)은 Ni의 산화반응과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 환원반응이 짝지어진 부식반응의 총괄반응식이라 말할 수 있다.

정전위 양분극실험을 끝낸후, 실온으로 냉각시킨 알루미늄 도가니 내에 응고된 용액을 보면 변색된 부분이 있었고 이 변색된 부분은 부식생성물로 생각되었다. Fig. 8은 -1.1V에서 3시간동안 정전위 분극실험하였을 때 얻은 변색된 부위를 X-선 회절

실험한 결과이다. Fig. 8의 피크들을 분석해 본 결과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등은 뚜렷하게 확인되었으나, 예상하였던 NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 등의 피크는 뚜렷하지 않았다. 이러한 현상은 표면산 화물층 밑의 금속/산화물 계면에서가 아니라 표면 산화물/용액 계면에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 환원반응이 일어난 결과 O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>가 생성되어 Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 상태로 존재하였기 때문이며 한편 산화반응으로는 식 (6)에 따라 NiO<sub>2</sub>가 생성되어 NaNiO<sub>2</sub>의 상태로 존재하였기 때문인 것으로 설명된다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 환원 메카니즘 고찰

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 환원반응은 식(8)의 산-염기 분해에서 생긴 산성성분의 환원반응[식 (9)]과 연관지을 수 있으며 식 (8)과 (9)로부터 환원반응식 (10)을 만들 수 있다.<sup>9)</sup>

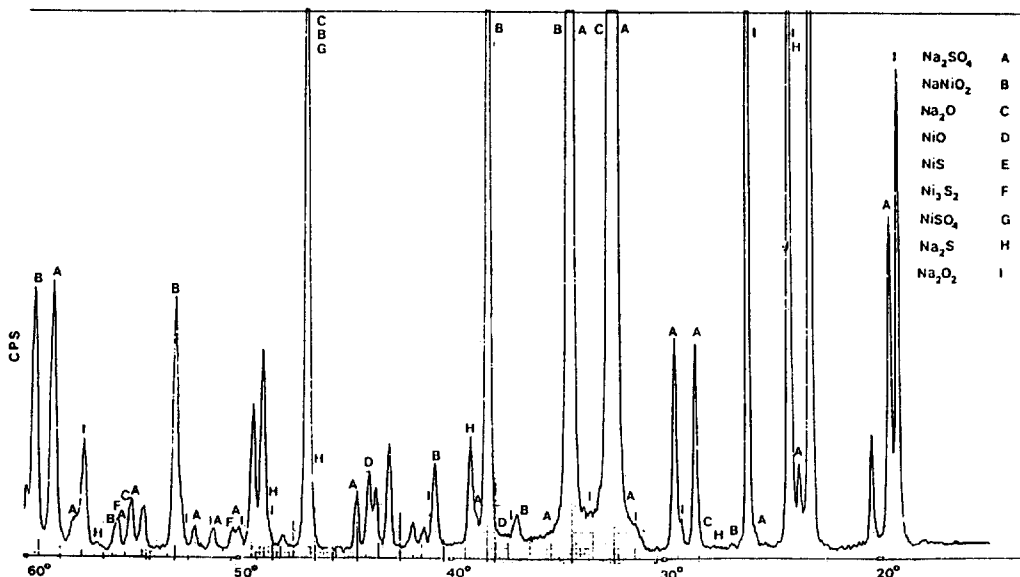
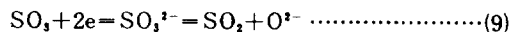
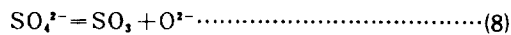
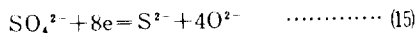
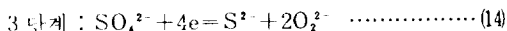
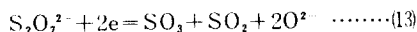
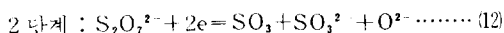
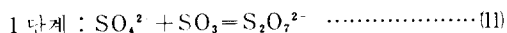


Fig. 8 A X-ray diffraction pattern of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt collected near Ni wire electrode subject to potentiostatic polarization experiment at -1.1 V for 3 hrs.



따라서  $SO_3^{2-}$ 의 환원반응 메카니즘에는 素反應 단계가 어떤 것인가에 따라  $SO_4^{2-}$ 의 직접환원 또는  $SO_3$ 로 분해된 뒤 환원되는 간접환원 경로가 있을 것이 예상된다.

최근에 Fang과 Rapp<sup>10)</sup>은 소량의  $SO_3$ 를 포함하는  $SO_2 + O_2$  가스 분위기하  $Na_2SO_4$  용액 (900°C)내에서  $SO_3$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 환원반응에 대하여 연구한 뒤, 기체 내의  $SO_3$ 가  $SO_4^{2-}$ 와 결합하여  $S_2O_7^{2-}$  이온을 형성하면서 용액 내에 흡수되고 이  $S_2O_7^{2-}$ 가 전하이동반응에 참여한다고 제안하고 있다. 특히 Park과 Rapp<sup>11)</sup>는 음분극되고 있는 Pt전극 계면에서의  $O_2$ 와  $Na_2O$  활동도를 측정하면서  $SO_3^{2-}$  환원반응이 전위가 낮아짐에 따라 다음과 같은 순서로 환원되는 메카니즘을 제안하고 있다.



식 (8)~(15)를 음미해 보면 Ar분위기하  $Na_2SO_4$  용액 내에서의 환원반응은  $Na_2SO_4$ 의 분해[식 (8)]로 생성된  $SO_3$ 를 통한 간접환원 경로를 따라 우선 진행될 것이 예상되며 전위가 낮을 때에는 식 (14), (15)에 따르는 직접 환원도 가능한 것임을 알 수 있다.

한편 저자의 한 사람이 앞서 수행한 연구<sup>4)</sup>에 의하면 순수한  $O_2$  및 20%  $O_2 + 0.465\%$   $SO_2$  (이 때  $P_{SO_2} = 5.2 \times 10^{-4}$  atm) 기체분위기하  $Na_2SO_4$  용액 내에서 Au의 정전위 음분극 곡선에는 적어도 두 개의 뚜렷이 구별할 수 있는 전극반응이 측정되며 높은 전위 범위에서 나타난 한계환산전류값은, 순 산소 분위기하에서 보다 소량의  $SO_3$ 가 기체에 포함되었을 때 더욱 큰 값을 나타내어, 이 연구로부터  $SO_3$  가스의 분압이 음극반응에 큰 영향을 미치는 것을 알게 되었다.

또 낮은 전위범위에서 관찰된<sup>4)</sup> 기울기  $-480mV/$

decade의 Tafel 거동은 기체의 조성에 무관하여  $SO_3^{2-}$ 의 직접환원에 관련된 전극반응으로 추정되었는데 이 전극반응의 가역전위는  $-0.8V$ 에 약간 못미치는 높은 전위값을 나타내어서 비교적 높은 전위에서도, 비록 그 속도는  $SO_3$  환원속도에 비하여 느리지만  $SO_3^{2-}$ 의 환원이 가능함을 알게 되었다. 따라서, 기체 분위기 내에  $SO_3$  성분이 없을 때에는  $SO_3^{2-}$ 의 직접환원 속도가  $SO_3^{2-}$ 의 간접환원 (즉  $SO_3^{2-}$ 가 분해되어 생기는  $SO_3$ 를 통한 환원) 속도에 경쟁적 이 될 수 있다고 생각되었다.

以上的 실험결과와 검토사항을 토대로, 본 연구의 실험조건(Ar분위기) 하에서 황화물형성에 관련된 반응경로가  $SO_3^{2-}$ 의 직접환원인지 또는 간접환원인지를 요약해 보면 다음과 같다. Fig. 5e)와 Fig. 6을 보면  $-0.8V$  정전위 조건에서도 금속/산화물층 계면에서 황화물의 형성이 관찰되었다. 그런데 前報<sup>4)</sup>에 의하면  $Na_2SO_4$  용액내에서  $SO_3^{2-}$  직접환원 반응 가역전위는  $-0.8V$  이하에 놓여 있었다. 따라서  $-0.8V$  정전위 조건에서의 환원경로는  $SO_3^{2-}$ 의 직접환원이 될 수 없으며 아마도 용액에서 분해된  $SO_3$ 가 Rapp등이 제안한 바와 같이 용액내에  $S_2O_7^{2-}$  형태로 용존되어 환원반응에 참여하는 간접환원 경로를 따르는 것으로 생각된다.

$Ni_3S_2$ 가 금속/산화물층 계면에서만 형성되는 이유도  $SO_3^{2-}$ 의 간접환원 메카니즘으로 설명될 수 있다. Ar가스를 용액위로 흘려보내면서 불활성 기체 분위기를 유지하였기 때문에  $Na_2SO_4$ 가 분해되어 생성되는  $SO_3$ 기체는 Ar가스를 따라 반응실 밖으로 나가게 된다. 그러나 만일 용액이 다공성 산화물층 밑으로 침투되면 이 부위에서  $Na_2SO_4$ 가 분해되어 생성되는  $SO_3$ 는 산화물층 밑에 포집될 가능성이 많다. 이렇게 되면 산화물층 밑에서  $SO_3$ 가 용액내에  $S_2O_7^{2-}$ 로 용존되어 환원반응에 참여하는 것이 가능해지며 따라서 산화물층 밑에서만  $Ni_3S_2$ 가 형성되겠다.

그러나 표면산화물/용액 계면에서는 위에 언급한 바와 같이  $Na_2SO_4$ 의 분해에 의한  $SO_3$ 는 Ar가스에 의하여 반응실 밖으로 나가게 되므로  $SO_3^{2-}$ 의

직접환원이, 타당한 반응경로라 생각된다. 참고로 Fig. 8의 실험조건인 -1.1V는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 직접환원의 가역전위 이하에 놓여있다.<sup>4</sup>

이상으로부터 다음과 같은 결론이 얻어진다: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(*l*)로 유발되는 용융염부식에서의 환원반응에는 적어도 2가지 경로가 있고 이 환원반응들은 모두 전극전위와 SO<sub>3</sub>(*g*) 분압에 따라 그 반응속도가 좌우되기 때문에 어떠한 전위에서 어떤 환원반응이 우세해지느냐에 따라 수 반응 메카니즘이 달라질 수 있다.

Fig. 9는 -1.3V와 -1.4V에서 각각 3시간씩 정전위 음분극실험한 시편을 관찰한 결과이다. 이 때에는 양에서와 같은 황화물이 형성되어 있지 않았고 아주 얇은 산화물피막이 시편표면에 덮혀 있었

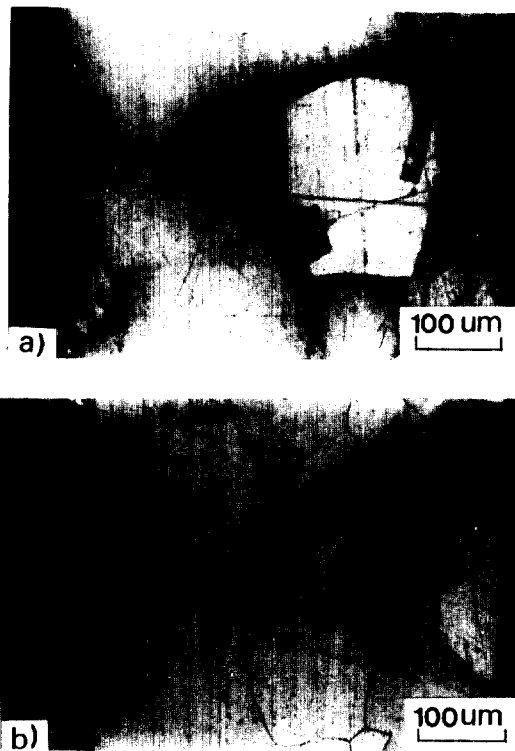


Fig. 9 Micrographs of Ni wire electrodes subject to potentiostatic cathodic polarization experiment in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt for 3 hrs a) at -1.3V, b) at -1.4V.

으며, 대체로 시편의 표면은 육안으로 보기에 도깨끗하였다. E<sub>trans</sub> 전위 이하에서 이러한 현상이 나타나는 것은 아마도 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액내에서 Ni 전극의 가역전위가 E<sub>trans</sub> 전위에 가깝기 때문에 Ni의 산화가 대폭 억제되었기 때문인 것으로 해석되었다. 이와 같이 E<sub>trans</sub> 전위보다 약간 낮은 전위범위에서 Ni이 용융염부식을 당하지 않는다는 사실은 실용적인 면에서 볼 때 흥미있는 현상이라 생각되며 그 응용을 연구중이다.

#### 4. 결 론

1) 1200°K, Ar분위기하 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액내에서의 Ni의 용융염부식은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 자체가 환원반응에 직접 개입되어 일어나는 것으로 판단되며, 전극전위에 따라 2개의 환원반응 메카니즘이 있음을 알 수 있었다. 즉 전위가 높을 때에는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 분해되어 생긴 SO<sub>3</sub>의 환원이 수 환원반응이 되며 전위가 낮을 때는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 직접환원이 우세하게 된다. 따라서, 이상 두 환원반응이 서로 경쟁적인 전위범위도 있게 된다.

2) 부식의 형태는 Ni/NiO 계면에 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>가 형성되고 또 입계를 따라 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>가 관통되는 모양이었다. 황화물은 Ni/NiO 계면으로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액이 침투된 결과 형성되는 것으로 판단되었다.

3) 전극전위가 Ni산화반응(Ni=Ni<sup>2+</sup>+2e)의 가역전위 이하로 떨어지면 용융염부식은 대폭 음극방식되는 현상을 보였다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행된 것이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) J. Stringer, Ann. Rev. Mater. Sci., 1977.7, p 477.
- 2) M. A. DeCrescente and N. S. Bornstein, Corrosion, 24 (5), 127 (1968).

- 3) J. A. Goebel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, **1**, 1943 (1970).
- 4) 尹勝烈, 한국부식학회지, **12**(3), 17 (1983).
- 5) D. A. Shores and R. C. John, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 145 (1978).
- 6) 李晟圭 · 尹勝烈, 한양대학교 산업과학연구소 논문집, 제17권, 1984, p 91.
- 7) D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2194 (1980).
- 8) C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking, *Corrosion*, **37**, 392 (1981).
- 9) B. W. Burrows and G. J. Hills, *Electrochimica Acta*, **15**, 445 (1970).
- 10) W. C. Fang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2335 (1983).
- 11) C. O. Park and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1636 (1986).